

LEAD WIRE FOR BATTERY FORMED WITH COATING BAND, AND PACKAGING MATERIAL USING THE SAME

Patent number: JP2002279967

Publication date: 2002-09-27

Inventor: YAMASHITA RIKIYA; OKUSHITA MASATAKA;
YAMADA KAZUKI

Applicant: DAINIPPON PRINTING CO LTD

Classification:

- international: *H01G9/008; H01G9/012; H01G9/155; H01M2/06; H01M2/26; H01M2/30; H01M8/02; H01M10/40; H01R11/11; H01G9/008; H01G9/155; H01M2/06; H01M2/26; H01M2/30; H01M8/02; H01M10/36; H01R11/11; (IPC1-7): H01M8/02; H01M2/30; H01G9/008; H01G9/012; H01G9/155; H01M2/06; H01M2/26; H01M10/40; H01R11/11*

- european:

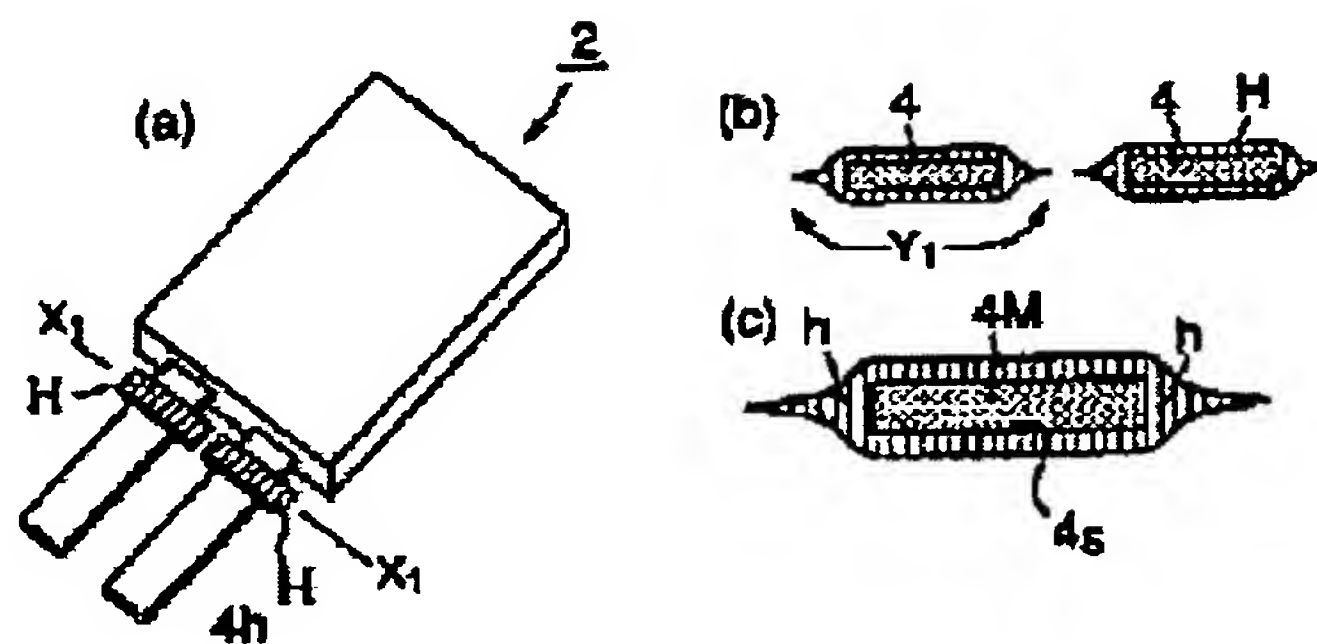
Application number: JP20010077372 20010319

Priority number(s): JP20010077372 20010319

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002279967

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead wire and a packaging material using it, especially for securing sealability at a lead wire body section, when in packaging a lithium battery, a lithium battery body is inserted into an outer covering body, and the periphery is heat-sealed for sealing. **SOLUTION:** In this lead wire for batteries, front and back faces and both side faces of the lead wire body made of a long, slender plate metal are surrounded, after formation treatment is performed on the lead wire body and a coating band with a brim part, having a width of 3 mm or larger and a shape to narrow as spacing from both end faces of the plate side face. In this packaging material for batteries, the outer covering body made of at least a base material layer, an adhesive layer, aluminum, a formation treated layer and a polyethylene resin heat seal layer is formed, and a battery body comprising the lead wire is inserted into the armored body and then the periphery is heat-sealed for securing sealing.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-279967

(P2002-279967A)

(43)公開日 平成14年 9 月27日 (2002. 9. 27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 2/30		H 0 1 M 2/30	A 5 H 0 1 1
H 0 1 G 9/155		2/06	K 5 H 0 2 2
9/008		2/26	A 5 H 0 2 6
9/012		10/40	Z 5 H 0 2 9
H 0 1 M 2/06		H 0 1 R 11/11	D
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-77372(P2001-77372)

(22)出願日 平成13年 3 月19日 (2001. 3. 19)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

(72)発明者 山下 力也

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 奥下 正隆

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100111659

弁理士 金山 聡

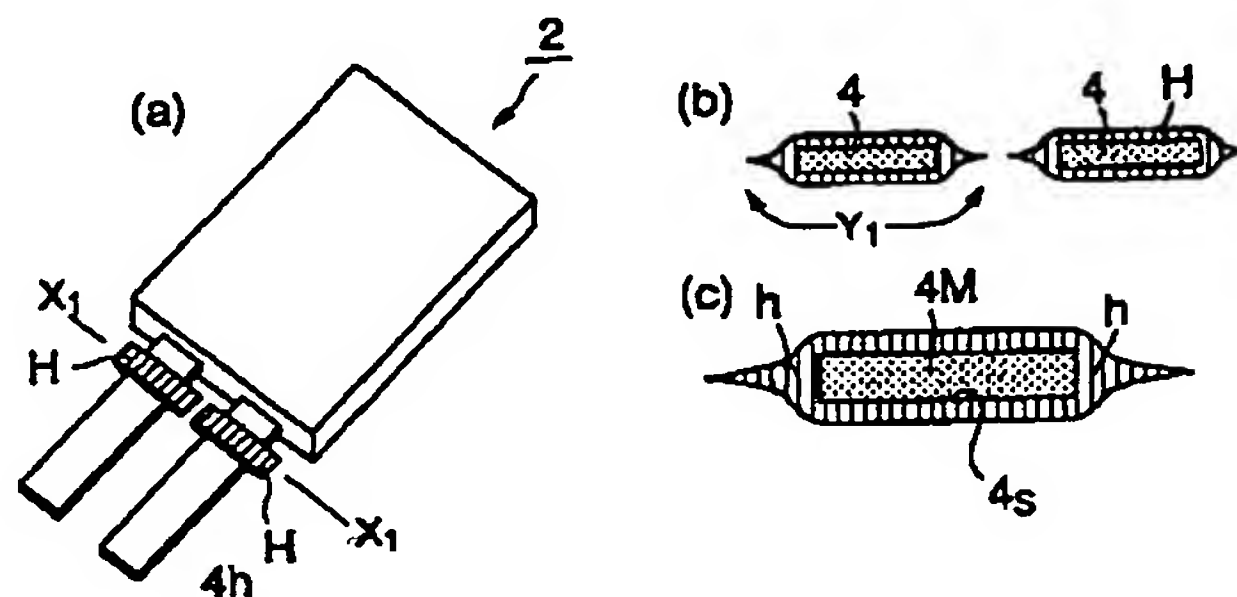
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 被覆帯を設けた電池用リード線およびそれを用いた包装材料

(57)【要約】

【課題】リチウム電池等の包装において、リチウム電池本体を外装体に挿入してその周縁をヒートシールして密封する際に、特にリード線本体部分における密封性を確保とするリード線およびそれを用いる包装材料を提供する。

【解決手段】細長の板体の金属からなるリード線本体に化成処理を施した後、該リード線本体の表裏面、両側面を囲繞して、長手方向に対して直角に、3mm以上の巾を有し、かつ、板体の側面の両端面から離間するに従って薄くなる形状となる鍔部を有する被覆帯が形成された電池用リード線とする。また、少なくとも基材層、接着層、アルミニウム、化成処理層、ポリエチレン系樹脂のヒートシール層から構成される外装体を形成し、該外装体に、前記の電池用リード線を備えた電池本体を挿入して、その周縁をヒートシールして密封し得ることを特徴とする電池用包装材料を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】細長の板体の金属からなるリード線本体の表裏面、両側面を囲繞して、長手方向に対して直角に、
1. 0 mm以上の巾を有し、かつ、板体の側面の両端面から離間するに従って薄くなる形状となる鍔部を有する被覆帯が形成されていることを特徴とする電池用リード線。

【請求項 2】リード線本体の表面に耐酸性処理が施されていることを特徴とする請求項 1 に記載の被覆帯を設けた電池用リード線。

【請求項 3】被覆帯がインジェクション成形により形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の被覆帯を設けた電池用リード線。

【請求項 4】合成樹脂が酸変性ポリオレフィンを含むことを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の被覆帯を設けた電池用リード線。

【請求項 5】少なくとも基材層、接着層、アルミニウム、化成処理層、ポリオレフィン系樹脂のヒートシール層から構成される外装体を形成し、該外装体に、請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載の電池用リード線を備えた電池本体を挿入して、その周縁をヒートシールして密封し得ることを特徴とする電池用包装材料。

【請求項 6】少なくともリード線をもつ電池本体が、請求項 5 に記載の包装材料により形成された外装体に封入され、密封されていることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン電池、燃料電池、コンデンサ、キャパシタ等の包装における耐内容物性を含めた密封性、リード線の厚みに対するピンホールの発生防止を可能とするリード線および包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明における電池とは、化学的エネルギーを電氣的エネルギーに変換する素子を含む物、例えば、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、燃料電池等や、または、液体、固体セラミック、有機物等の誘電体を含む液体コンデンサ、固体コンデンサ、二重層コンデンサ等の電解型コンデンサを示す。電池の用途としては、パソコン、携帯端末装置（携帯電話、PDA 等）、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。前記電池の外装体としては、金属をプレス加工して円筒状または直方体状に容器化した金属製缶、あるいは、プラスチックフィルム、金属箔等のラミネートにより得られる複合フィルムからなる積層体を袋状にしたもの（以下、外装体）が用いられていた。電池の外装体として、次のような問題があった。金属製缶においては、容器外壁がリジッドであるため、電池自体の形状が決められてしまう。そのため、ハード側を電池にあわせる設計をするため、該電池

を用いるハードの寸法が電池により決定されてしまい形状の自由度が少なくなる。そのため、前記前記袋状の外装体を用いる傾向にある。前記外装体の材質構成は、電池としての必要な物性、加工性、経済性等から、少なくとも基材層、バリア層、ヒートシール層と前記各層を接着する接着層からなり、必要に応じて中間層を設けることがある。電池の前記構成の積層体からパウチを形成し、または、少なくとも片面をプレス成形して電池の収納部を形成して電池本体を収納し、パウチタイプまたは、エンボスタイプ（蓋体を被覆して）において、それぞれの周縁の必要部分をヒートシールにより密封することによって電池とする。前記ヒートシール層としては、ヒートシール層同士のヒートシール性ととともにリード線（金属）に対してもヒートシール性を有することが求められ、金属接着性を有する酸変性ポリオレフィン樹脂をヒートシール層とすることでリード線部との密着性は確保される。

【0003】しかし、酸変性ポリオレフィン樹脂を外装体のヒートシール層として積層すると、一般的なポリオレフィン樹脂と比較してその加工性が劣ること、また、コストが高いこと等のために、外装体のヒートシール層として一般的なポリオレフィン樹脂層とし、リード線部にヒートシール層とリード線との両方に熱接着可能なリード線用フィルムを介在させる方法が採用されていた。具体的には、図 3 に示すように、リード線 4 と積層体 10' のヒートシール層 14' との間に、金属と外装体のヒートシール層との双方に対してヒートシール性を有するリード線用フィルム 6' を介在させることにより、リード線部での密封性を確保していた。前記リード線用フィルム 6' としては、前記不飽和カルボン酸グラフトポリオレフィン、金属架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸、またはメタクリル酸との共重合物からなるフィルムを用いることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、電池の外装体（以下、外装体）に電池本体を収納し、その周縁をシールして密封するが、その際、図 9 に示すように、リード線 4 が存在する部分においてリード線の両端部にピンホール p が発生する。特にリード線 4 が 1 mm 以上の厚さであると、前記ピンホール p の発生のおそれがある。ヒートシールにおける熔融樹脂がリード線 4 の端部を完全に埋めて前記ピンホール p の発生を防ぐために、外装体を形成する包装材料のヒートシール層の厚みを増して密封を確保すること、またヒートシール条件の厳密な設定と作業におけるその条件の維持によってピンホールの発生を防止すること等の対策が必要であった。前記ヒートシール層の厚みを増す方法はコストアップ要因となるとともに、ヒートシール時間が長くなって生産効率が低下する。そして、リード線 4 の厚みがさらに増すと、実際のヒートシール作業においてピンホール p の発生を防止

することは困難であった。本発明の目的は、電池等の包装において、電池本体を外装体に挿入してその周縁をヒートシールして密封する際に、特にリード線本体部分における密封性を確保とするリード線およびそれを用いる包装材料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、以下の本発明により解決することができる。すなわち、請求項1に記載の発明は、細長の板体の金属からなるリード線本体の表裏面、両側面を囲繞して、長手方向に対して直角に、3mm以上の巾を有し、かつ、板体の側面の両端面から離間するに従って薄くなる形状となる鍔部を有する被覆帯が形成されていることを特徴とする電池用リード線からなる。請求項2に記載の発明は、リード線本体の表面に化成処理が施されていることを特徴とするものである。請求項3に記載の発明は、被覆帯がインジェクション成形により形成されていることを特徴とするものである。請求項4に記載の発明は、合成樹脂が酸変性ポリオレフィンを含むことを特徴とするものである。請求項5に記載の発明は、少なくとも基材層、接着層、アルミニウム、化成処理層、ポリオレフィン系樹脂のヒートシール層から構成される外装体を形成し、該外装体に、請求項1～請求項4のいずれかに記載の電池用リード線を備えた電池本体を挿入して、その周縁をヒートシールして密封し得ることを特徴とする電池用包装材料からなる。さらに、請求項6に記載の発明は、少なくともリード線をもつ電池本体が、請求項5に記載の包装材料により形成された外装体に封入され、密封されていることを特徴とする電池からなる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、防湿性、耐内容物性、および、生産性がよく、内容物である電池の性能を長期にわたり維持するために、ポリオレフィン系樹脂のヒートシール層からなる電池用包装材料を用いて外装体を形成し、電池本体を密封包装する際のヒートシール時に、リード線部での密封性を確保することを特徴とするものである。以下、電池を具体例として、本発明について、図等を利用してさらに詳細に説明する。

【0007】図1は、本発明の被覆帯を設けた電池用リード線を説明する図で、(a)電池本体の斜視図、(b)X₁-X₁部の断面図、(c)Y₁部の拡大図である。図2は、本発明の被覆帯を設けた電池用リード線を備えた電池の説明図で、(a)電池の斜視図、(b)X₂-X₂部断面図、(c)Y₂部の拡大図、(d)リード線用フィルムを用いた場合のY₂部の拡大図である。図3は、リード線部分の密封シールの説明をする概念断面図であり、(a)外装体、リード線用フィルム、片側の位置関係を示す図であり、(b)リード線にヒートシールされた状態を示す断面図(両面)である。図4は、電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。図

5は、電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。図6は、エンボスタイプにおける成形を説明する、(a)斜視図、(b)エンボス成形された外装体本体、(c)X₄-X₄部断面図、(d)Y₃部拡大図である。図7は、電池の外装体を形成する積層体の層構成例を示す断面図である。図8は、本発明の実施例におけるリード線に設けた被覆帯の形状等を説明する図であり、(a)電池本体の斜視図、(b)電池の上面図、(c)X₅-X₅部断面図、(d)Y₄部の拡大図である。

【0008】電池のリード線としては、厚さが50～2000μm、巾が3～20mm程度であって、その材質としては、AL、Ni、Cu、SUS等である。また、電池の外装体を形成する包装材料におけるヒートシール層は該ヒートシール層同士がヒートシール可能な樹脂により形成される。さらに、前記ヒートシール層はリード線本体に直接ヒートシール可能な樹脂をヒートシール層とすることか望ましいが、前述したように、一般的なポリオレフィン系樹脂をヒートシール層とし、リード線本体とヒートシール層とは、リード線用フィルムにより相互にヒートシールして密封する方法がとられている。

【0009】電池の外装体を形成する包装材料は、電池本体の性能を長期にわたって維持する性能を有することが求められ、基材層、バリア層、ヒートシール層等を各種のラミネート法によって積層している。

【0010】電池本体を外装体に挿入して周縁をヒートシールして密封する際に、リード線を挾持してヒートシールする部分にリード線用フィルムを介在させてヒートシールすることにより、リード線部分での基本的な接着性を確保できることを確認しているが、リード線本体の厚みが増した場合には、密封シールにおいて、リード線端部でのピンホールの防止が困難であった。本発明者らは、リード線の本体の厚みが増しても電池の外装体として完全な密封性を有する形態について鋭意研究の結果、図1(a)に示すように、リード線本体の外装体により密封シールされる部位に、該リード線の表裏面、両側面を囲繞して、長手方向に対して直角に、1.0mm以上の巾の合成樹脂を被覆して、かつ、前記被覆に、板体の側面の両端面から離間するに従って薄くなる形状となる鍔部(h部)を形成した被覆帯Hを形成することによって課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。hの幅が1.0mm未満ではシール不良によるピンホールが発生し易くなる。また、鍔ブレードhはヒートシール時のヒートシール層との接触面積を増すために板体の側面の両端面から離間するに従い薄くなるテーパ形状(接触角θ)を形成する。接触角θとしては90°未満が好ましい。

【0011】本発明の前記被覆帯Hを形成するリード線4は、事前にリード線本体4Mを酸またはアルカリ液により、表面を脱脂した後、化成処理を施す(処理層4S)ことによって被覆帯Hとの接着性が向上し、イオン

電池における電池内容物、例えば電解液と水分との反応により発生する弗化水素酸等によるデラミネーションを防止することができる。化成処理としては、リン酸クロメート処理、フェノール樹脂を含む樹脂成分に、モリブデン、チタン、ジルコン等の金属、または金属塩を含む化成処理あるいはトリアジンチオール処理等が挙げられるが、中でもクロメート処理を施すことが望ましい。

【００１２】本発明の電池用リード線４における被覆帯Ｈは、前述のように、リード線４が外装体によりヒートシールされる部位に形成される。その方法としては、コンプレッション成形、インジェクション成形等の方法によるインモールド成形法が好ましい。また、予め、別に前記被覆帯の形状に成形された成形品をリード線の所定の位置に載置し加圧、過熱圧着などの方法により溶着してもよい。このように、予め成形する場合には、リード線の両側からリード線を挟む形の２ピースからなる成形品であってもよい。被覆帯Ｈの成形は、リード線４を単位長さに切断した後にインサート成形してもよい。また、ループ状のリード線４に、所定の間隔を設けて被覆帯Ｈを形成してもよい。

【００１３】電池用包装材料は電池本体を包装する外装体を形成するものであって、その外装体の形式によって、図４に示すようなパウチタイプと、図５（ａ）、図５（ｂ）または図５（ｃ）に示すようなエンボスタイプとがある。前記パウチタイプには、三方シール、四方シール等およびピロータイプ等の袋形式があるが、図４は、ピロータイプとして例示している。エンボスタイプは、図５（ａ）に示すように、片面に凹部を形成してもよいし、図５（ｂ）に示すように、両面に凹部を形成して電池本体を収納して周縁の四方をヒートシールして密封してもよい。また、図５（ｃ）に示すような折り部を挟んで両側に凹部形成して、電池を収納して３辺をヒートシールする形式もある。

【００１４】本発明の被覆帯を設けたリード線における被覆帯の材質は、少なくともリード線側は金属と溶着可能な酸変性ポリオレフィンからなるものである。被覆帯が単層の場合には、外装体のヒートシール層と溶着可能な酸変性ポリオレフィンが望ましい。また、被覆帯が多層の場合の構成としては、リード線側は酸変性ポリオレフィンとし、外装体のヒートシール層側は、該ヒートシール層と溶着可能なポリオレフィンとする。前記酸変性ポリオレフィンとしては、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン、エチレンとアクリル酸、またはメタクリル酸、あるいはそれらの誘導体との共重合体、金属イオン架橋ポリエチレン等を用いることができる。

【００１５】また、多層の被覆帯における前記ポリオレフィン層としては、ヒートシール層がポリエチレンの場合には酸変性ポリエチレン、ヒートシール層がポリプロピレンの場合には酸変性ポリエチレンまたは酸変性ポリ

プロピレンとすることが望ましい。

【００１６】また、前記被覆帯の材質としては、外装体のヒートシール層と溶着可能なポリオレフィン単層であってもよく、ヒートシール層がポリエチレンの場合には、ポリエチレン、ヒートシール層がポリプロピレンの場合には、ポリエチレンまたはポリプロピレンを用いる。

【００１７】被覆帯は必要に応じゲル分率（キシレンに不溶化物量の割合）が５～８０％となるように架橋処理を施すこともよい。架橋処理の方法としては、電子線架橋、ＵＶ架橋、ガンマー線架橋、熱架橋が挙げられる。

【００１８】次に、本発明の電池リード線用接着性樹脂物を適用する外装体１０の材質について説明する。前記外装体は、例えば、図７（ａ）に示すように、基材層１１、接着層１６、化成処理層１５（１）、バリア層１２、化成処理層１５（２）、酸変性ポリオレフィン層１３、ヒートシール層１４から構成される積層体、または、図７（ｃ）に示すように基材層１１、接着層１６、バリア層１２、化成処理層１５（２）、酸変性ポリオレフィン層１３、ヒートシール層１４からなり、また、前記化成処理層１５とヒートシール層とのラミネートは、ドライラミネート法、サンドイッチラミネート法、共押出しラミネート法、熱ラミネート法のいずれかによって積層される。前記ラミネート法の内、サンドイッチラミネート法、共押出しラミネート法を用いた場合には、得られた積層体を、後述する前加熱または後加熱により接着強度の向上を図るものである。また、図７（ｂ）または図７（ｄ）に示すように、ヒートシール層１４の最内面に流動パラフィン層１７を設けることによって成形性が向上するとともに、ヒートシール層の耐クラック性が向上する。

【００１９】電池用包装材料をエンボスタイプとする場合、図６（ａ）～図６（ｄ）に示すように、積層された包装材料１０をプレス成形して凹部７を形成する。この際、プレス成形のオス型２１と積層体１０のヒートシール層１４との滑りが悪いと安定した成形品が得られないことがある。

【００２０】外装体１０における基材層１１は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン６、ナイロン６，６、ナイロン６とナイロン６，６との共重合体、ナイロン６，１０、ポリメタキシリレンアジパミド（ＭＸＤ６）等が挙げられる。

【００２１】前記基材層１１は、電池として用いられる場合、ハードと直接接触する部位であるため、基本的に

絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、基材層は $6\mu\text{m}$ 以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては $12\sim 30\mu\text{m}$ である。

【0022】基材層11は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。基材層11を積層体化する場合、基材層が2層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが $6\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $12\sim 30\mu\text{m}$ である。基材層を積層化する例としては、次の1)～7)が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン／延伸延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）、2次加工とて電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と基材層との摩擦抵抗を小さくする目的あるいは電池内容物、例えば電解液が付着した場合に基材層を保護するために、基材層を多層化、基材層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層、ポリエステル系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、

- 3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

【0023】前記バリア層12は、外部から電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、および加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ $15\mu\text{m}$ 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、または、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが $20\sim 200\mu\text{m}$ のアルミニウムとする。ピンホールの発生をさらに改善し、電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層12として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が $0.3\sim 9.0$ 重量%、好ましくは $0.7\sim 2.0$ 重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニ

ウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボスタイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、 0.3 重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が 9.0 重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

【0024】また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。例えば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることが望ましい。

【0025】本発明者らは、電池用包装材料のバリア層12であるアルミニウムの表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、電池の電池内容物、例えば電解液と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層11とアルミニウム12とのデラミネーション防止、電池内容物、例えば電解液と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート処理が良好であった。

【0026】電池の外装体10がエンボスタイプの場合には、アルミニウムの両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウムと基材層との間のデラミネーションを防止することができる。

【0027】本発明者らは、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層11と両面に化成処理したバリア層12の片面とをドライラミネートし、バリア層12の他の面に、酸変性ポリオレフィン13を押出してヒートシール層（ポリオレフィンフィルム）14をサンドイッチラミネートする場合、または酸

変性ポリオレフィン樹脂 13 とヒートシール層（ポリオレフィン樹脂） 14 とを共押出しして積層体としてラミネートする場合において、該積層体を前記酸変性ポリオレフィン樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体とすることができた。

【0028】また、別の方法としては、前記、サンドイッチラミネートまたは共押出しラミネートの際に、アルミニウム 12 のヒートシール層側の表面温度が酸変性ポリオレフィン樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。また、ポリエチレン樹脂を接着樹脂として用いることも可能であるが、この場合には、押出したポリエチレン熔融樹脂膜のアルミニウム側のラミネート面をオゾン処理しながらラミネートすることで所定の接着強度を有する積層体とすることができる。

【0029】前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

【0030】ここで酸変性ポリオレフィン 13 としては、不飽和カルボン酸グラフトポリプロピレン樹脂（ホモタイプ、ランダムタイプ、ブロックタイプ）、不飽和カルボン酸グラフトポリエチレン樹脂（高密度ポリエチレンタイプ、中密度ポリエチレンタイプ、低密度ポリエチレンタイプ、線状低密度ポリエチレンタイプ）等であり、また、ヒートシール層 14 としては、ポリプロピレン樹脂（ホモタイプ、ランダムタイプ、ブロックタイプ）ポリエチレン樹脂（高密度ポリエチレンタイプ、中密度ポリエチレンタイプ、低密度ポリエチレンタイプ、線状低密度ポリエチレンタイプ）等が挙げられ、これらの単体あるいはブレンド物の単層または多層物が用いられる。

【0031】外装体 10 を形成する積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品 2 次加工（パウチ化、エンボス成形）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、プラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

【0032】また、必要に応じ、少なくとも基材層にオレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミドなどのいわゆる滑剤を塗布、塗工することもできる。

【0033】リード線には、電池内容物例えば電解液の反応により発生する腐食性物質による腐食を防ぐため、表、裏面および側面に耐酸処理を施すこともできる。前記耐酸処理としてはクロメート処理、リン酸クロメート処理、Mo、Zr、Ti（ノンクロム）処理、トリアジンチオール処理などが有効である。

【0034】

【実施例】本発明の電池リード線用接着性樹脂物につい

て、実施例によりさらに具体的に説明する。外装体のバリア層およびリード線本体に施した化成処理は、実施例、比較例ともに、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が 180℃以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、0.5 mg/m²（乾燥重量）である。以下の、実施例および比較例において、パウチタイプの外装体としては、巾 100 mm 巾、長さ 100 mm（いずれも内寸）とし、また、エンボスタイプの外装体の場合は、いずれも片面エンボスタイプとし、成形型の凹部（キャビティ）の形状を 120 mm × 120 mm、深さ 10 mm としてプレス成形して成形性の評価をした。リード線は、厚みを除いては実施例、比較例とも図 8（a）に示す形状とし、長さは 35 mm、巾は 10 mm、厚みのみをそれぞれの条件により変更した。実施例における被覆帯は、図 8（a）および図 8（b）に示す形状であり、被覆帯の巾 w₁ を 10 mm とし、リード線の表裏面部での厚み d₁ は 2.0 mm、リード線 4 の両端から離間するに従って薄くなる長さ n はそれぞれの条件により変更した鍔部を設けた。実施例の外装体の作成は以下の通りとするパウチの仕様は以下の通りとした。

（1）シーラント層がポリエチレンの場合

アルミニウム 20 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム（厚さ 12 μm）をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面を遠赤外線と熱風とにより、接着樹脂である酸変性ポリエチレン樹脂の軟化点以上に加熱した状態として、酸変性ポリエチレン樹脂（20 μm）を接着樹脂として、ヒートシール層となる線状低密度ポリエチレン樹脂フィルム（30 μm）をサンドイッチラミネートして得られた積層体を用いピロータイプのパウチ（パウチ PE タイプ）を形成した。

（2）シーラント層がポリプロピレンの場合

アルミニウム 20 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ポリエステルフィルム（厚さ 12 μm）をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に酸変性ポリプロピレン樹脂（20 μm）を接着樹脂とし、ヒートシール層としてポリプロピレンフィルム（40 μm）をサンドイッチラミネートして得られた積層体を接着樹脂である酸変性ポリプロピレン樹脂の軟化点以上に加熱した状態としてなるように、近赤外線ヒーターを用い加熱し積層体を得た後、ピロータイプのパウチ（パウチ PP タイプ）を形成した。エンボスの仕様は以下の通りとした。

（1）シーラント層がポリエチレンの場合

アルミニウム 40 μm の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ナイロンフィルム（厚さ 25 μm）をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、酸変性ポリエチレ

ンを接着樹脂（厚さ $20\mu\text{m}$ ）として、中密度ポリエチレンフィルム（密度 0.935 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートして一次積層体とした。該一次積層体を、熱風により酸変性ポリエチレン樹脂の軟化点以上の温度に加熱した後、エンボス成形して、成形しない二次積層体を蓋材として外装体（エンボスPEタイプ）とした。

〔2〕シーラント層がポリプロピレンの場合

アルミニウム $40\mu\text{m}$ の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面に延伸ナイロンフィルム（厚さ $25\mu\text{m}$ ）をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理したアルミニウムの他の面に、酸変性ポリプロピレンを接着樹脂（厚さ $20\mu\text{m}$ ）として、ポリプロピレンフィルム（密度 0.901 、厚さ $30\mu\text{m}$ ）をサンドイッチラミネートして一次積層体とした。該一次積層体を、熱風により酸変性ポリプロピレン樹脂の軟化点以上の温度に加熱した後、エンボス成形して、成形しない一次積層体を蓋材として外装体（エンボスPPタイプ）とした。また、ヒートシールは、実施例、比較例とも、 190°C 、 1.0MPa 、3秒の条件とした。リード線部の耐酸処理を行わない場合は、

ALM側：アセトンで洗浄した

Ni：アセトンで洗浄した。

リード線部の耐酸処理を行う場合の方法は

ALM側：アセトンで洗浄後、リン酸クロメート処理を施した

Ni：アセトンで洗浄した。

また、ゲル分率は、電子線架橋した検体をキシレン中で8時間加熱し、不溶化物量の割合とした。

〔実施例1〕（パウチタイプ）

外装体をパウチPEタイプ（ヒートシール層は線状低密度ポリエチレン）とし、耐酸処理を施さない厚さ $300\mu\text{m}$ のリード線に、酸変性ポリエチレンとポリエチレンとからなる2層（リード線側が酸変性ポリエチレン）の被覆帯を設けた。被覆帯の端部からの長さを 1.0mm とした。また、被覆帯の層厚比は、酸変性ポリエチレン：ポリエチレン $=9:1$ とした。

〔実施例2〕（パウチタイプ）

外装体をパウチPPタイプとし、耐酸処理を施さない厚さ $2000\mu\text{m}$ のリード線に、酸変性ポリプロピレンとポリプロピレンとからなる2層（リード線側が酸変性ポリプロピレン）の被覆帯を設けた。被覆帯の端部からの長さを 5.0mm とした。また、被覆帯の層厚比は、酸変性ポリプロピレン：ポリプロピレン $=1:9$ とした。

〔実施例3〕（エンボスタイプ）

外装体をエンボスPEタイプ（ヒートシール層は中密度ポリエチレン）とし、耐酸処理を施した厚さ $500\mu\text{m}$ のリード線に、酸変性ポリエチレンの被覆帯を設けた。被覆帯の端部からの長さを 5.0mm とした。

〔実施例4〕（エンボスタイプ）

外装体をエンボスPPタイプとし、耐酸処理を施した厚さ $1200\mu\text{m}$ のリード線に、酸変性ポリプロピレンとからなる被覆帯を設けた。被覆帯の端部からの長さを 10.0mm とした。

〔実施例5〕（エンボスタイプ）

外装体をエンボスPEタイプ（ヒートシール層は中密度ポリエチレン）とし、耐酸処理を施さない厚さ $1000\mu\text{m}$ のリード線に、酸変性ポリエチレンとポリエチレンとからなる2層（リード線側が酸変性ポリエチレン）の被覆帯を設けた後、 50KGy の電子線を照射し、ゲル分率 20% に架橋した。被覆帯の層厚比は、酸変性ポリエチレン：ポリエチレン $=9:1$ とした。なお、被覆帯の端部からの長さを 15.0mm とした。前記ゲル分率は、 100°C のキシレン中で被覆帯を8時間加熱した時の不溶化物の割合である。

〔実施例6〕（エンボスタイプ）

外装体をエンボスPPタイプとし、耐酸処理を施した厚さ $1000\mu\text{m}$ のリード線に、酸変性ポリプロピレンの被覆帯を設け後、 300KGy の電子線を照射し、ゲル分率 50% に架橋した。

〔0035〕〔比較例1〕（パウチタイプ）

外装体をエンボスPEタイプ（ヒートシール層は線状低密度ポリエチレン）とし、耐酸処理を施さない厚さ $300\mu\text{m}$ のリード線に、酸変性ポリエチレンの被覆帯を設けた。被覆帯の端部からの長さを 0.6mm とした。

〔比較例2〕（エンボスタイプ）

外装体をエンボスPPタイプとし、耐酸処理を施した厚さ $2000\mu\text{m}$ のリード線に、リード線用フィルムとして $1000\mu\text{m}$ の厚さの酸変性ポリプロピレンを用いた。

〔比較例3〕（エンボスタイプ）

ヒートシール層側の化成処理を施さない積層体からなる外装体をエンボスPPタイプとし、耐酸処理を施さない厚さ $1000\mu\text{m}$ のリード線に、酸変性ポリプロピレンの被覆帯を設けた。被覆帯の端部からの長さを 10.0mm とした。

〔0036〕＜評価方法＞リード線端面におけるピンホールの発生を確認した。リード線シール部を下にして保持した各検体の外装体上部を開口し、電解液を注入した後、前記開口部を再密封して、 85°C 、1週間経過後にリード線の外縁部における電解液の漏れの有無を確認した。前記電解液は、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート $=1:1:1$ にLiPF₆を 1M 加えた液を 3g を注入した。

〔0037〕＜結果＞実施例1～実施例6はいずれも、漏れはなかった。比較例1および比較例2は、リード線端部からの漏れが発生し、比較例3は、バリア層と接着樹脂層との間にデラミネーションが発生した。

〔0038〕

〔発明の効果〕本発明の被覆帯を設けた電池用リード線

を装着した電池を、基材層、バリア層、ヒートシール層からなる積層体を用いて形成された外装体に挿入し、周縁をヒートシールすることによって、リード線の両端部に発生するピンホールを防止することができ、特に厚みのあるリード線における電池の包装における密封性の向上に顕著な効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の被覆帯を設けた電池用リード線を説明する図で、(a)電池本体の斜視図、(b)X₁-X₁部の断面図、(c)Y₁部の拡大図である。

【図2】本発明の被覆帯を設けた電池用リード線を備えた電池の説明図で、(a)電池の斜視図、(b)X₂-X₂部断面図、(c)Y₂部の拡大図、(d)リード線用フィルムを用いた場合のY₂部の拡大図である。

【図3】本発明の被覆帯を設けたリード線部分の密封シールの説明をする概念断面図であり、(a)外装体、リード線用フィルム、被覆帯を設けたリード線の片側の位置関係を示す図であり、(b)リード線にヒートシールされた状態を示す断面図(両面)である。

【図4】電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。

【図5】電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。

【図6】エンボスタイプにおける成形を説明する、(a)斜視図、(b)エンボス成形された外装体本体、(c)X₄-X₄部断面図、(d)Y₃部拡大図である。

【図7】電池の外装体を形成する積層体の層構成例を示す断面図である。

【図8】本発明の実施例におけるリード線に設けた被覆帯の形状等を説明する図であり、(a)電池本体の斜視図、(b)電池の上面図、(c)X₅-X₅部断面図、(d)Y₄部の拡大図である。

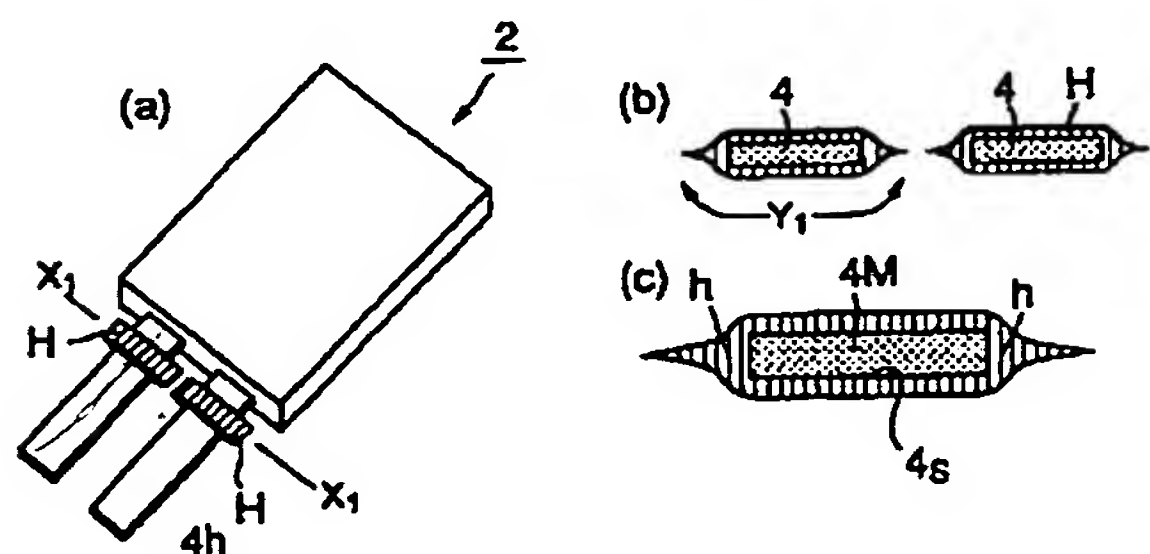
【図9】従来のリード線を用いてヒートシールした場合のピンホールの発生位置を説明する図であり、(a)電池の斜視図、(b)X₅-X₅部の断面図、(c)Y₄部

の拡大図である。

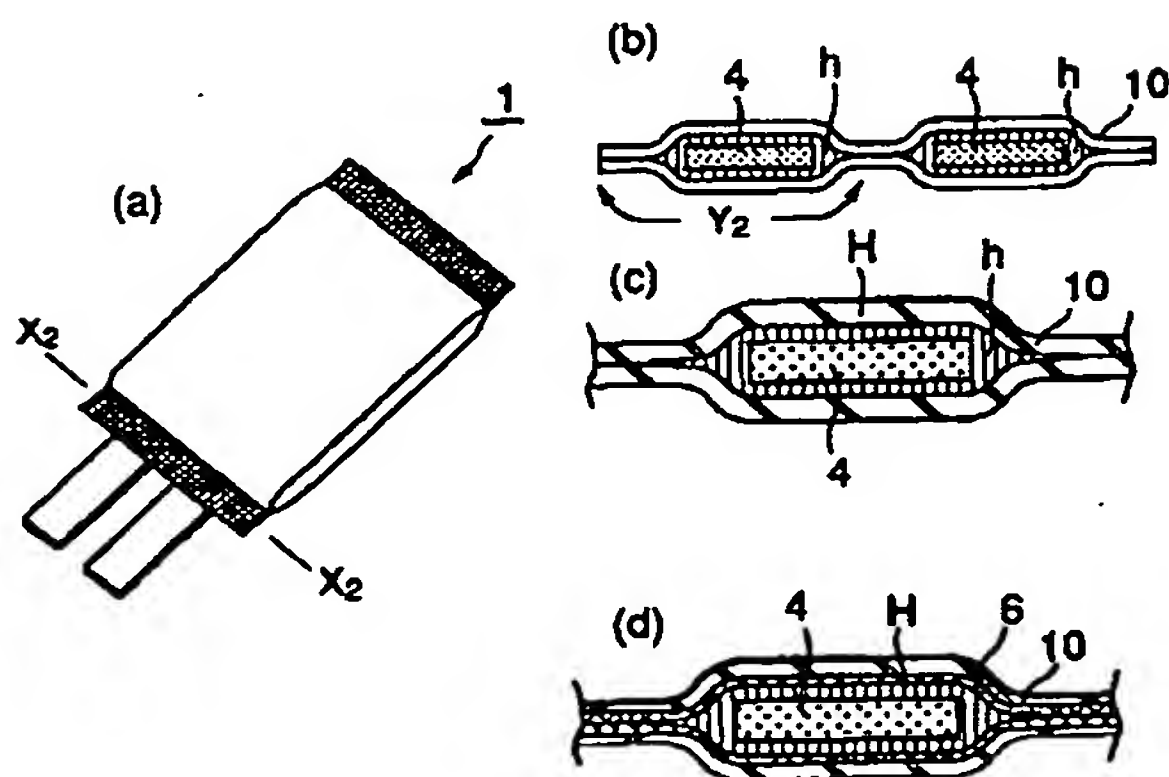
【符号の説明】

- H 被覆帯
- h 鍔部
- p ピンホール
- d₀ リード線の厚さ
- d₁ リード線の表裏面における被覆帯の厚さ
- w₀ リード線の巾
- w₁ 被覆帯の巾
- n 被覆帯の鍔部長さ
- 1 電池
- 2 電池本体
- 3 セル(蓄電部)
- 4 リード線(電極)
- 4M リード線本体
- 4S リード線に施した化成処理層
- 4h 被覆帯を設けた電池用リード線
- 5 外装体
- 6 リード線用フィルム
- 7 凹部
- 8 側壁部
- 9 シール部
- 10 積層体(電池用包装材料)
- 11 基材層
- 12 アルミニウム(バリア層)
- 13 酸変性ポリオレフィン層
- 14 ヒートシール層
- 15 化成処理層
- 16 接着層
- 17 流動パラフィン層
- 20 プレス成形部
- 21 オス型
- 22 メス型
- 23 キャビティ

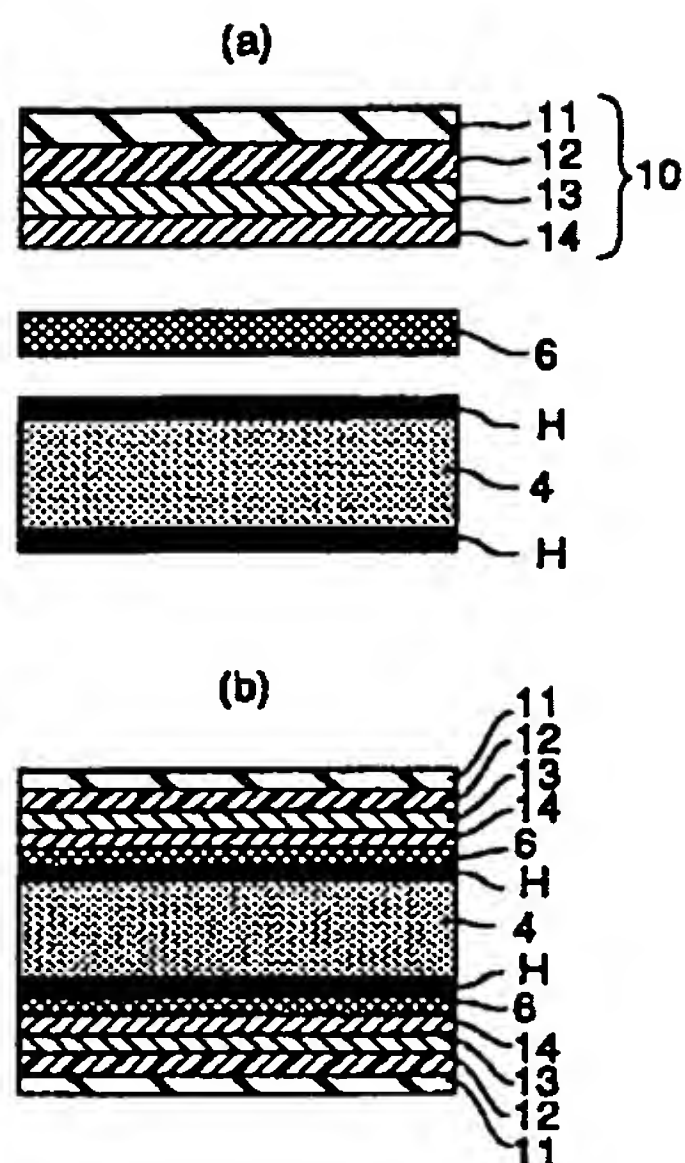
【図1】



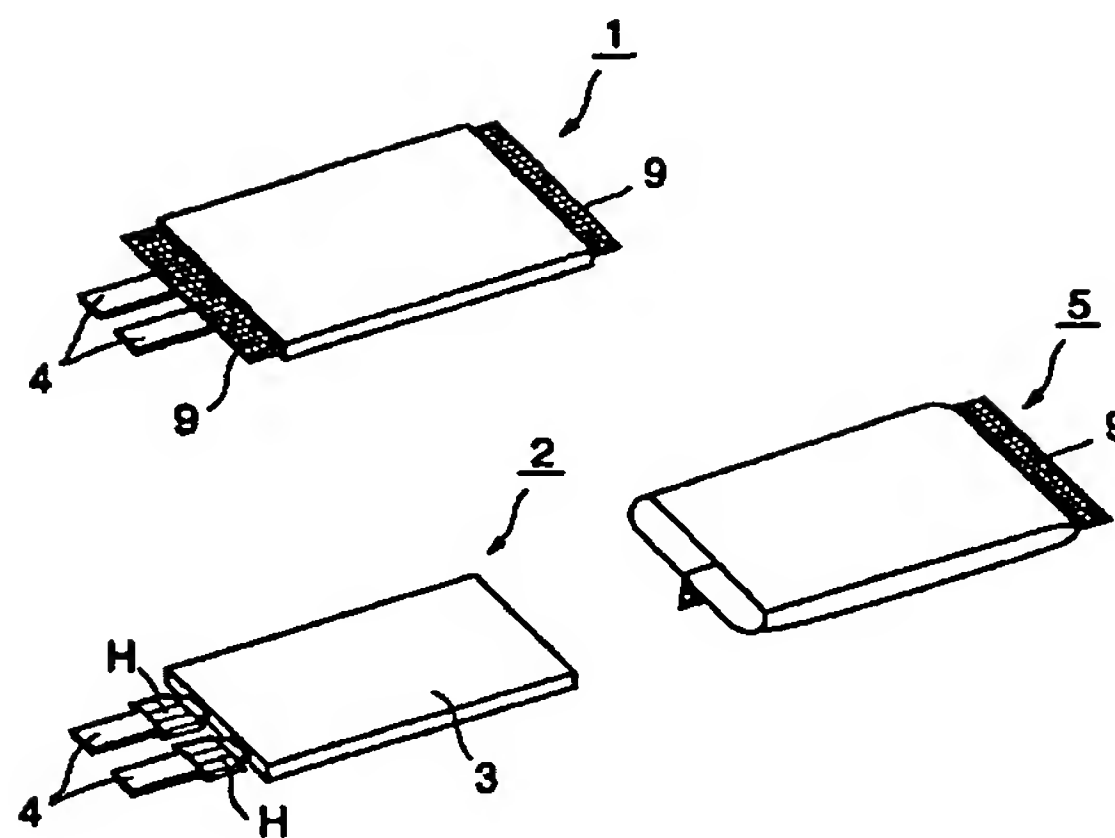
【図2】



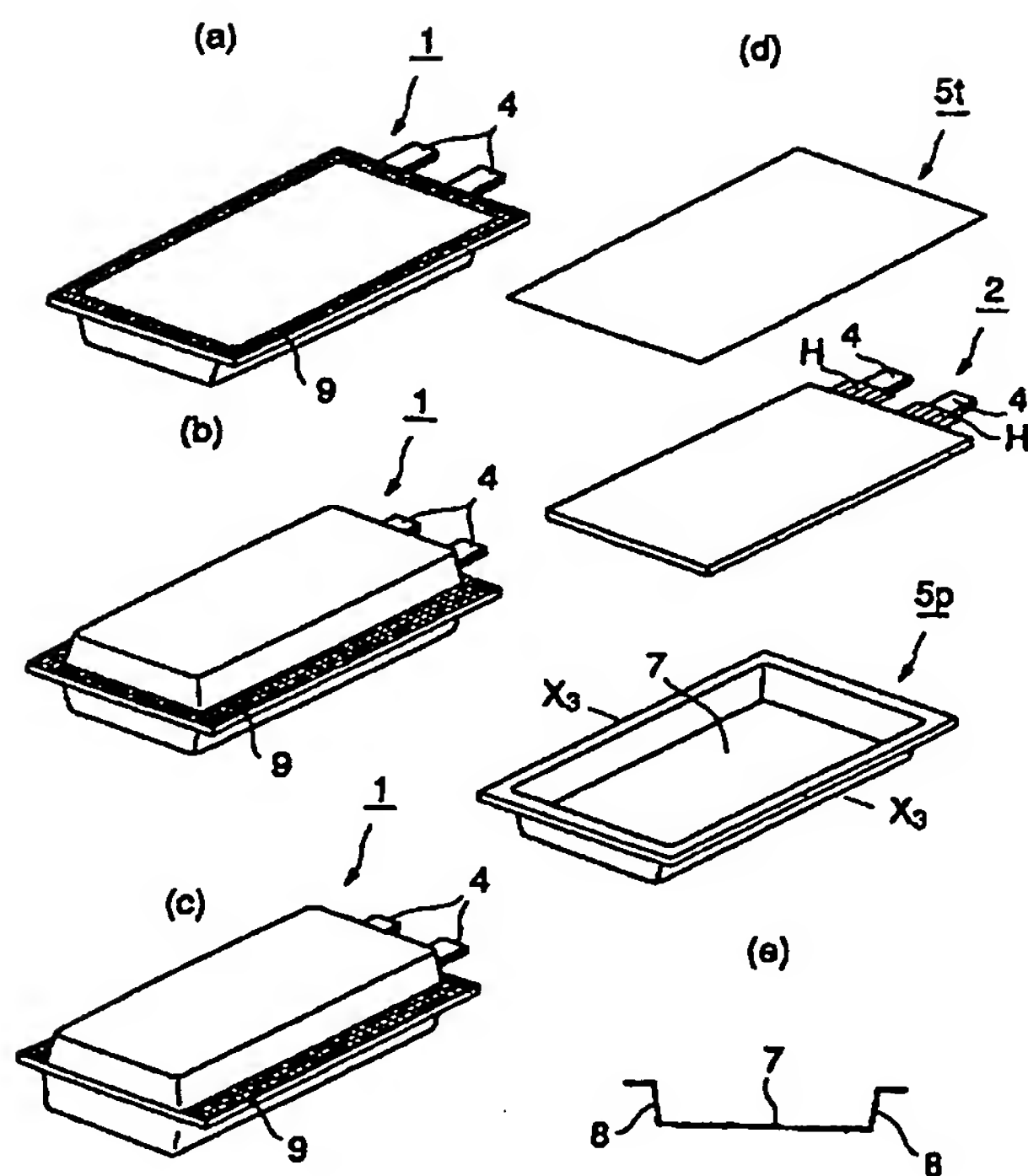
【図3】



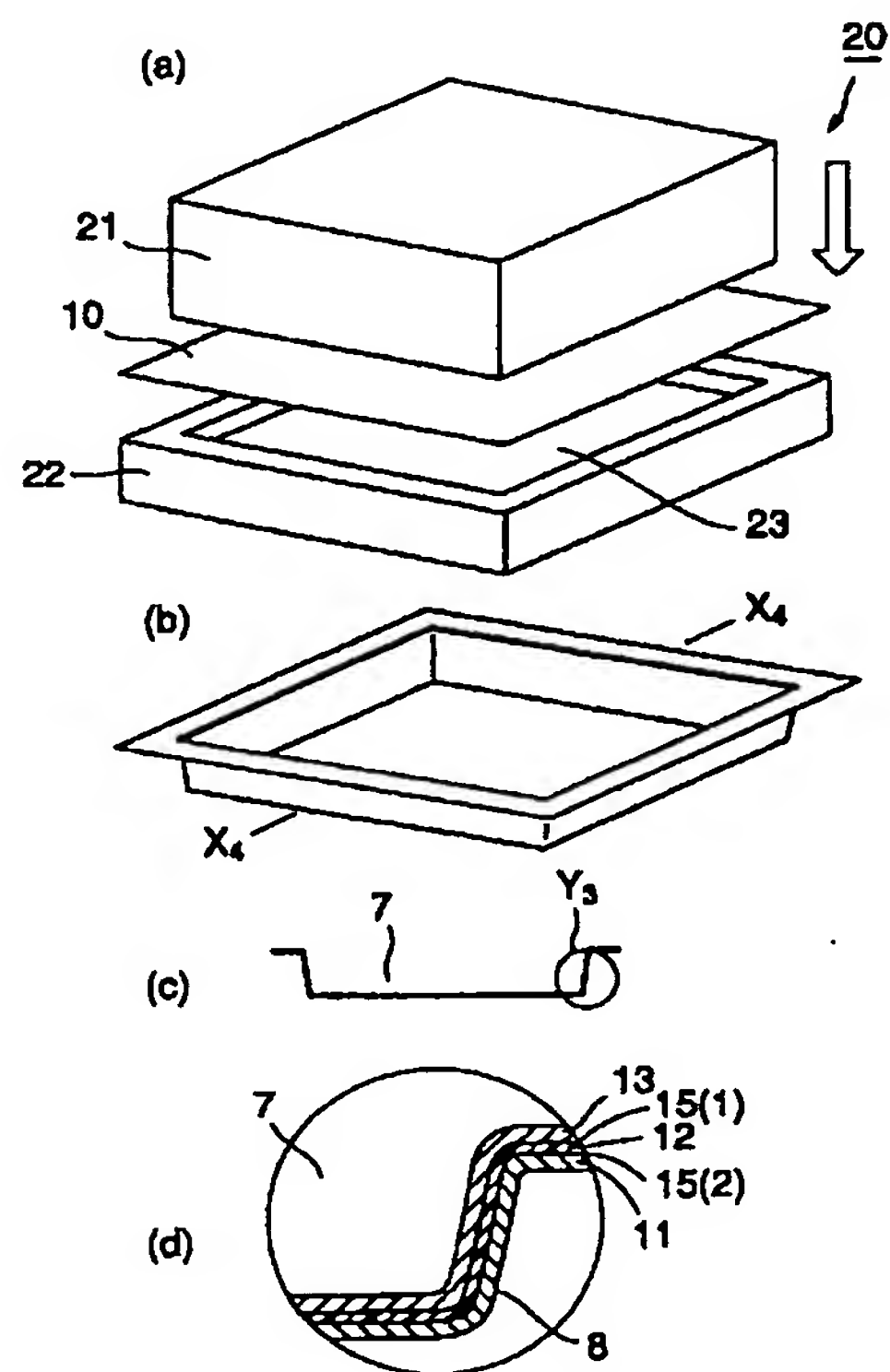
【図4】



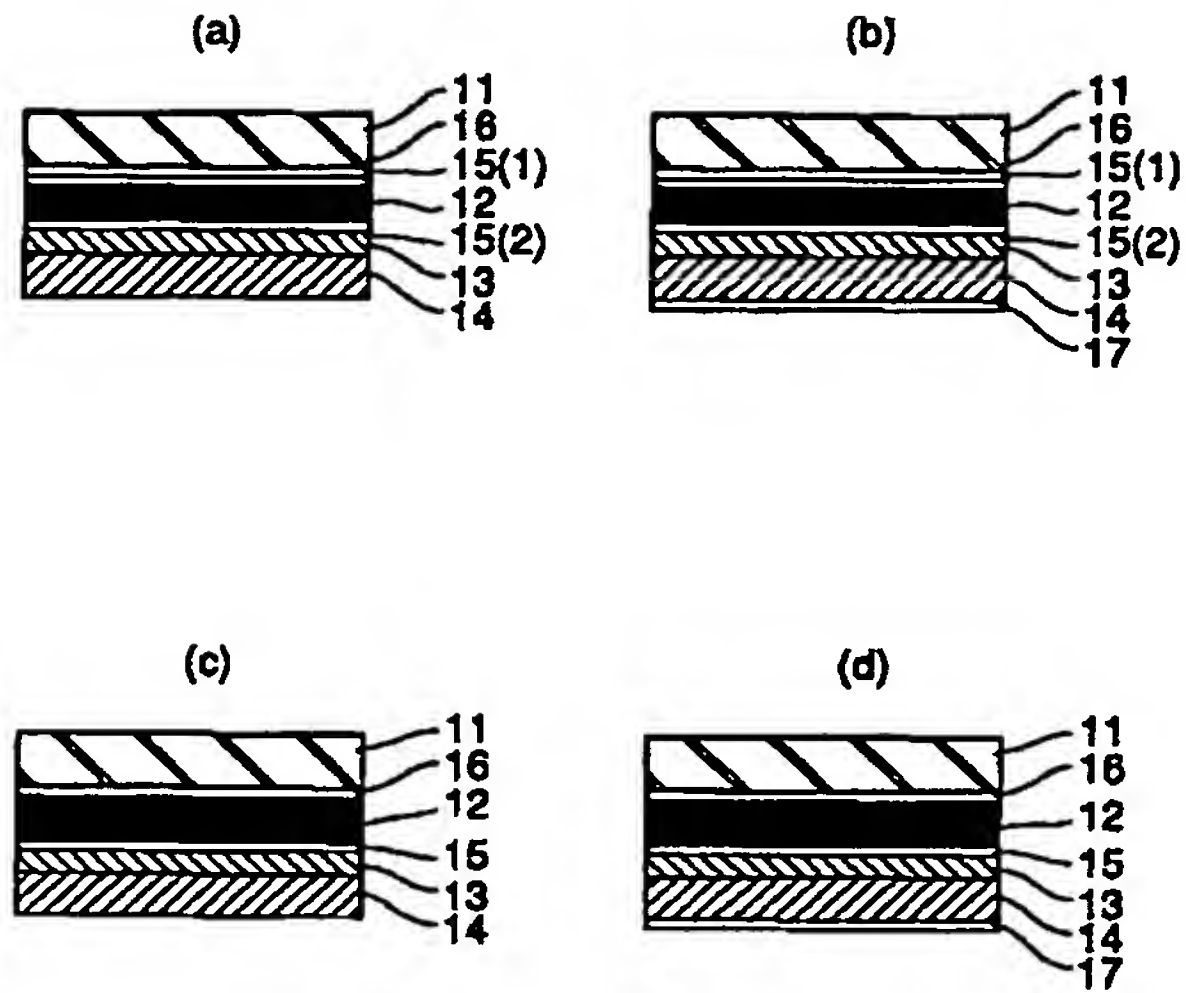
【図5】



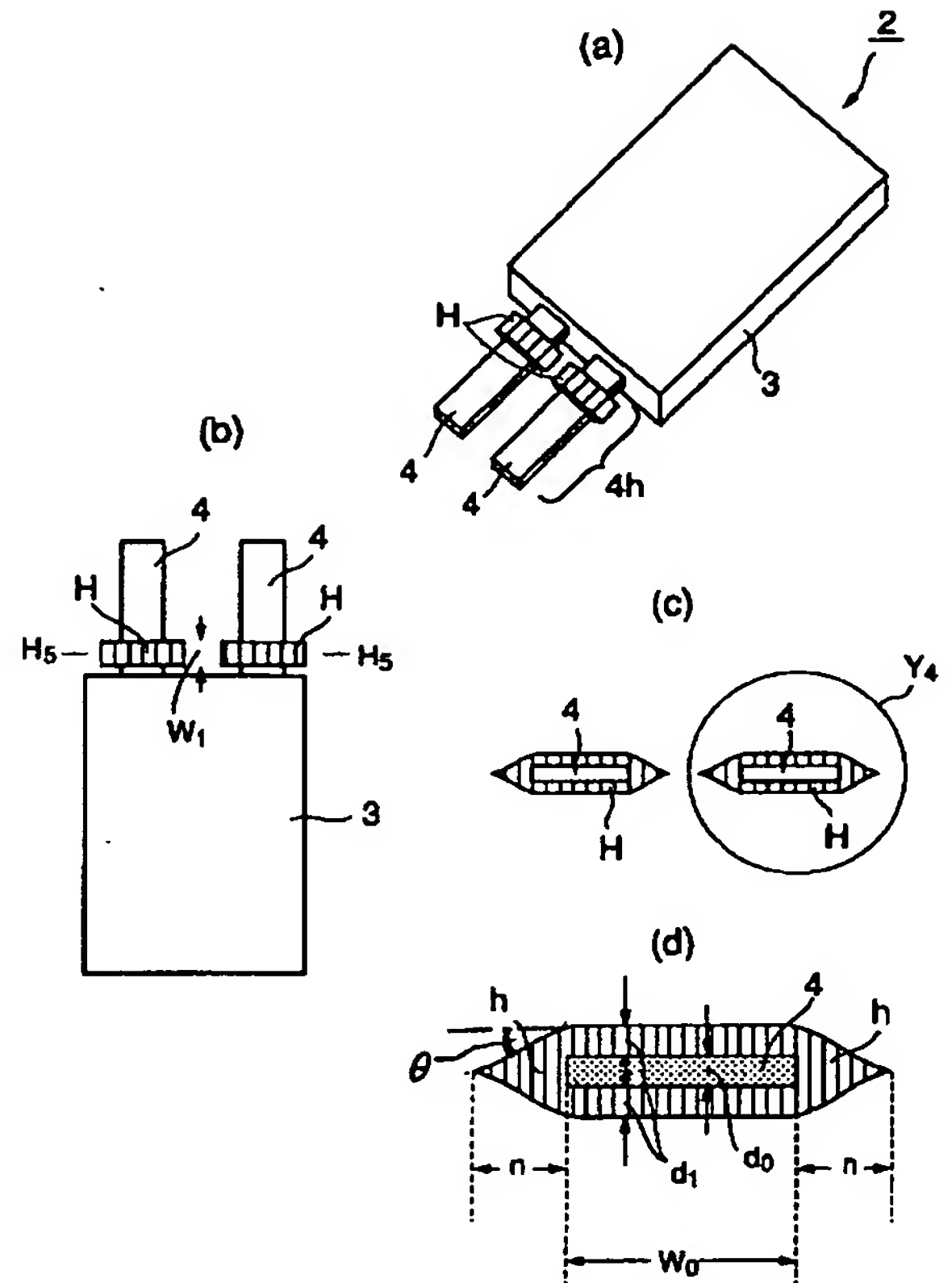
【図6】



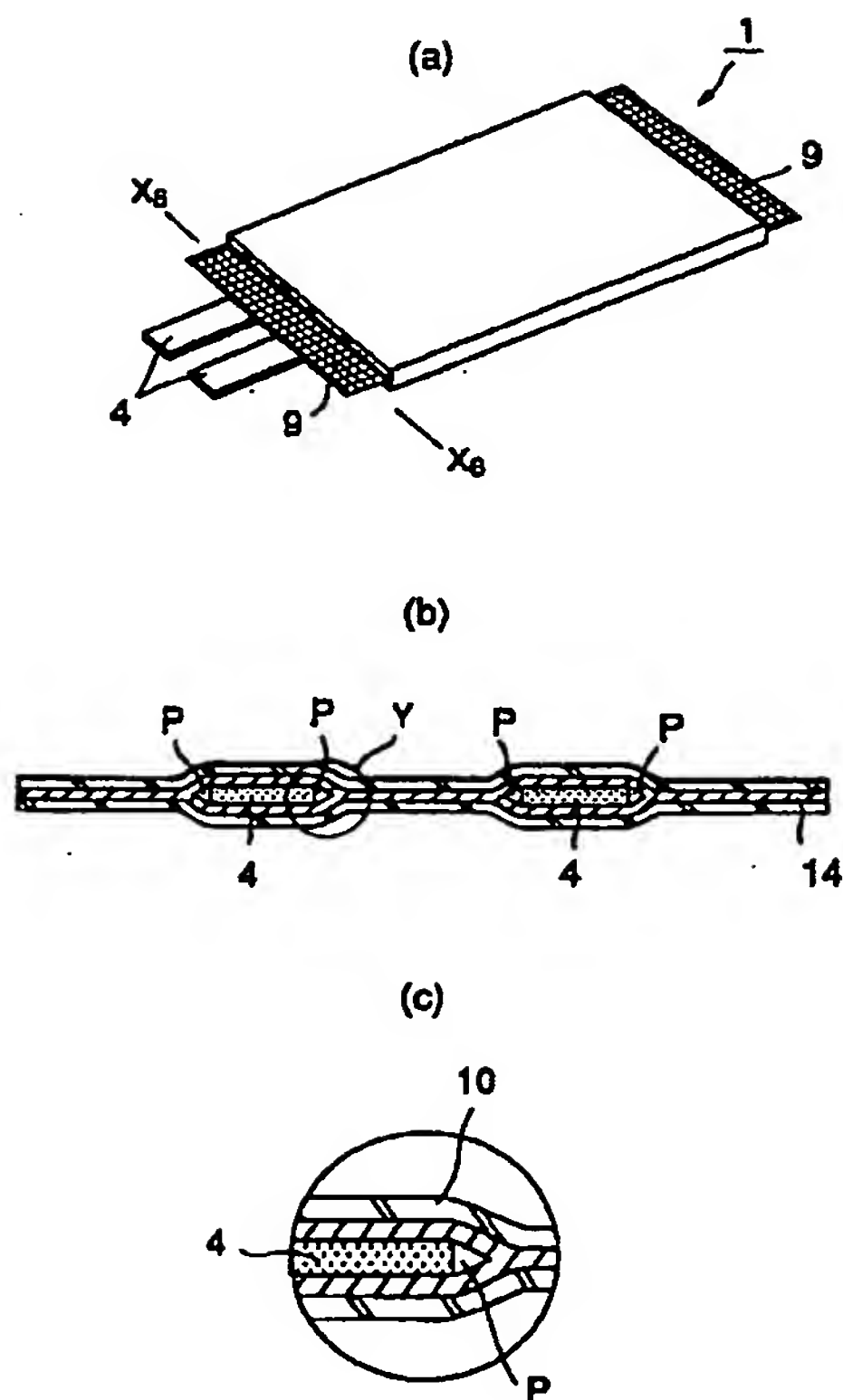
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01M 2/26

10/40

H01R 11/11

識別記号

F I

H01M 8/02

H01G 9/00

9/04

特許コード (参考)

S

301Z

349

// H O 1 M 8/02

9/05

M

(72) 発明者 山田 一樹
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
大日本印刷株式会社内

F ターム (参考) 5H011 AA09 CC02 CC06 EE04 FF02
GG01 JJ02
5H022 AA09 BB11 CC14 EE06 KK08
5H026 AA02 CX09 EE18 HH03
5H029 AJ14 BJ04 CJ05 DJ05 EJ14
HJ04